

УДК 677.46.021.312

## ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА

В. А. ПЕТРОСЯН, В. Г. КУЛИЧИХИН и Г. А. ГАБРИЕЛЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных клеев, Кировакан  
 Московский текстильный институт

Поступило 21 VII 1975

Приводятся реологические характеристики концентрированных растворов волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, содержащих до 15 мол. % изопрена.

Рис. 5, табл. 3, библиографический список 4.

Ранее нами синтезированы волокнообразующие сополимеры акрилонитрила (АН) и изопрена (ИЗП) [1,2] и доказана возможность формирования волокон на их основе [3]. Однако для получения волокон с наилучшими физико-механическими свойствами важно изучение реологических свойств концентрированных растворов синтезированных волокнообразующих сополимеров.

В статье приводятся результаты изучения влияния состава, молекулярного веса и концентрации на процесс течения растворов сополимеров.

Характеристика исследуемых образцов приведена в табл. 1.

Исследование реологических свойств растворов проводилось на вискозиметре Геплера [4].

Таблица 1

Характеристика образцов сополимеров, применяемых при исследовании реологических свойств растворов

Содержание ИЗП в составе сополимера, мол. %	Удельная вязкость 0,5% раствора при 25°	Мол. вес., определяемый осмометрическим методом, $\bar{M}_n$
0 (ПАН)	2,20	—
4	2,20	—
6	3,31	176000
6	2,88	—
6	2,30	112000
8,5	1,90	94000
15	1,70	—

В исследуемых диапазонах напряжений сдвига концентрированные растворы сополимеров ведут себя как типичные неньютоновские жидкости, для которых тангенс угла наклона ( $n$ ) кривых течения (рис. 1), характеризующий степень отклонения режима течения от ньютоновской жидкости, больше 1 (табл. 2). Следует отметить, что растворы полиакрилонитрила в большей степени отклоняются от ньютоновских жидкостей ( $n=1,5$ ), чем растворы сополимеров ( $n=1,1-1,3$ ).

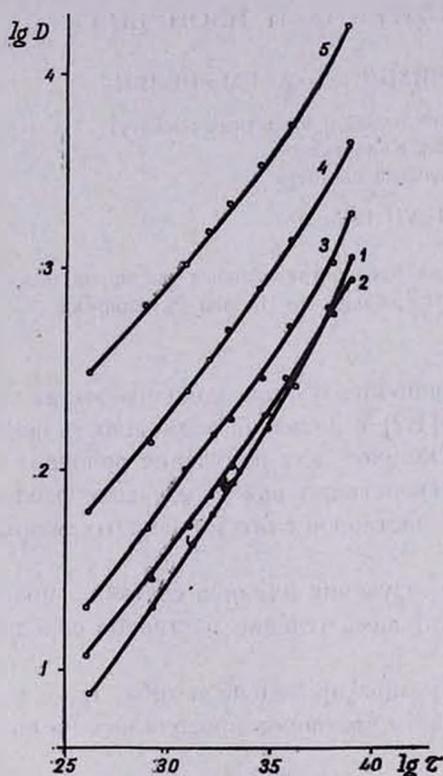


Рис. 1. Кривые течения 12% растворов ПАН (1) и сополимеров АН, содержащих 4 (2); 6 (3); 8,5 (4) и 15 (5) мол. % ИЗП.

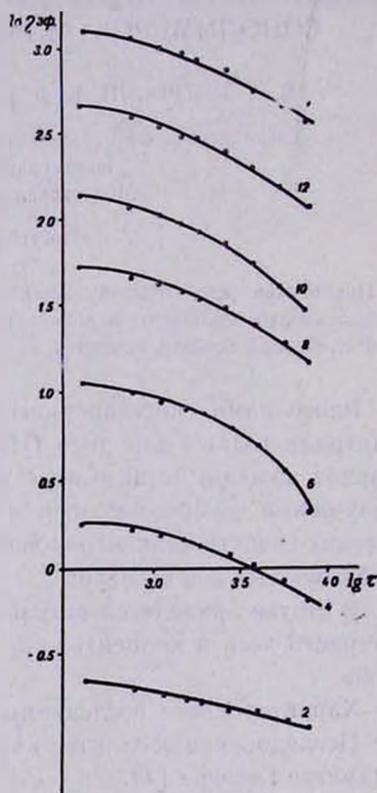


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{\text{эф}}$  эффективной вязкости растворов различных концентраций сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП, от напряжения сдвига. Цифры у кривых показывают концентрацию растворов.

Увеличение содержания звеньев изопрена в макромолекуле приводит к значительному снижению значения эффективной вязкости концентрированных растворов сополимеров. Так например, при увеличении содержания звеньев ИЗП в макромолекуле сополимера от 4 до 8,5 мол. % эффективная вязкость растворов уменьшается более чем в 3,5 раза. Дальнейшее увеличение содержания ИЗП от 8,5 до 15 мол. % приводит к еще большему снижению эффективной вязкости ( $\sim 5$  раз). Такое снижение не может быть обусловлено разностью в удельных вязкостях. Этот

факт, по-видимому, объясняется различной прочностью структурой сетки полимеров в растворе. Известно, что межмолекулярные связи в полиакриле обусловлены присутствием нитрильных групп. Частичная замена звеньев АН звеньями изопрена, не содержащими полярных функциональных групп, приводит к повышению гибкости макромолекул и ослаблению межмолекулярных связей, вследствие чего снижается эффективная вязкость растворов сополимеров.

Таблица 2

Показатели реологических свойств растворов ПАН и сополимеров АН и ИЗП

Содержание ИЗП в составе сополимера, мол. %	Удельная вязкость 0,5% раствора при 25°	Эффективная вязкость, пуазы	Тангенс угла наклона кривых течения, ( $\eta$ )
0 (ПАН)	2,2	1380,0	1,5
4	2,2	576,7	1,3
6	2,3	468,4	1,3
8,5	1,9	163,7	1,2
15	1,7	34,3	1,1

\* Напряжение сдвига 778,2  $\text{дин/см}^2$ , концентрация полимера в растворе 12%.

Типичная зависимость вязкости растворов различных концентраций сополимеров АН, содержащих 6 мол. % звеньев ИЗП, от напряжения сдвига приведена на рис. 2. Все исследуемые растворы являются вязкими структурированными жидкостями.

Полулогарифмическая концентрационная зависимость эффективной вязкости, определенная при минимальном значении напряжения сдвига (778,2  $\text{дин/см}^2$ ), имеет криволинейный характер.

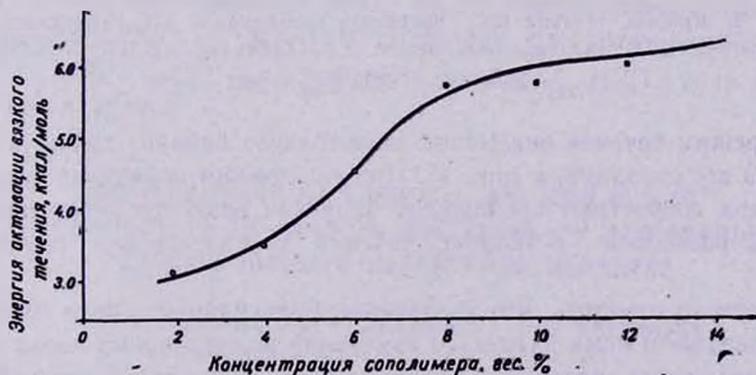


Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации растворов сополимера АН, содержащего 5 мол. % ИЗП.

На основании экспериментальных данных была определена «кажущаяся» энергия активации вязкого течения ( $E_{\text{вкт.}}$ ) растворов сополимера, содержащего 6 мол. % ИЗП различных концентраций (2—14%)

(рис. 3). Энергии активации рассчитывались по уравнению Аррениуса при напряжении сдвига  $778,2 \text{ дин/см}^2$ .

С увеличением концентрации сополимера в растворе величина  $E_{\text{акт.}}$  возрастает от 3,5 (при  $c=2\%$ ) до 6 ккал/моль (при  $c=8\%$ ) и практически не изменяется при дальнейшем повышении концентрации до 14% ( $E_{\text{акт.}} = 6,3 \text{ ккал/моль}$ ). Такое «насыщение» энергии активации вязкого течения указывает на образование определенных структурных единиц при концентрации 8%. И действительно, при формовании из 8% растворов уже получают волокна с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

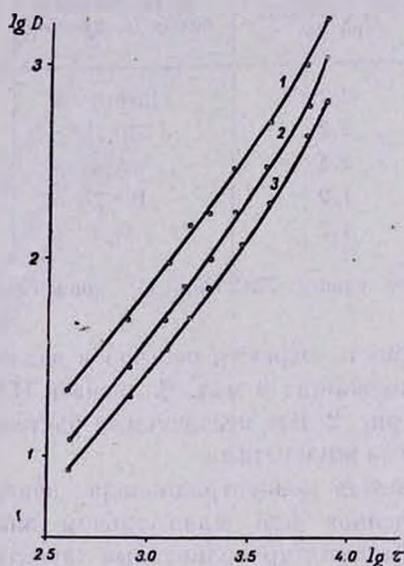


Рис. 4. Кривые течения 12% растворов сополимеров АН, содержащих 6 мол. % ИЗП, различных мол. весов: 1 — 112000 ( $\eta_{\text{уд.}} = 2,2$ ), 2 — 112000 ( $\eta_{\text{уд.}} = 2,88$ ), 3 — 176000 ( $\eta_{\text{уд.}} = 3,31$ ).

На режим течения оказывает значительное влияние также и молекулярный вес сополимера (рис. 4). При увеличении молекулярного веса сополимера возрастают абсолютные значения вязкости эквипонцентрированных растворов и скорость течения соответственно изменяется (табл. 3).

Интересно отметить, что увеличение молекулярного веса сополимера в исследуемом нами интервале изменений молекулярных весов не вызывает увеличения значений тангенса наклона угла кривых течений (рис. 4, табл. 3), т. е. не меняется степень структурирования.

Для практических целей часто бывает важно оценить изменение эффективной вязкости концентрированных растворов полимера в зависимости от удельной вязкости. Зависимость эффективной вязкости от удельной в двойных логарифмических координатах для 12% растворов сополимеров АН, содержащих 6 мол. % изопрена, приведена на рис. 5.

Таблица 3

Зависимость показателей реологических свойств растворов сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП, от молекулярного веса. Напряжение сдвига—778,2  $\text{дин/см}^2$ , концентрация растворов 12%

Уд. вязкость 0,5% раствора при 25°	Моля. вес, определенный осмометрическим методом	Эффективная вязкость, пуазы	Тангенс угла наклона кривых течения ( $n$ )
2,30	112000	458,4	1,3
2,85	—	839,4	1,3
3,31	176000	1127,5	1,3

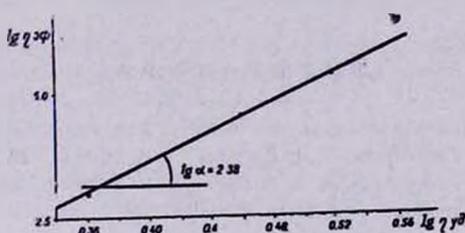


Рис. 5. Логарифмическая зависимость эффективной вязкости 10% раствора сополимера АН, содержащего 6 мол. % ИЗП при напряжении сдвига 778,2  $\text{дин/см}^2$  (25°С), от удельной вязкости.

Зависимость  $\eta_{sp} = f(\eta_{уд})$ , исходя из рис. 5, аналитически описывается степенной функцией

$$\eta_{sp} = 66,07 \cdot \eta_{уд}^{2,38}$$

где 2,38 — тангенс наклона угла, 66,07 — антилогарифм отсекаемой части по оси ( $\lg \eta_{sp}$ ), которая позволяет рассчитать вязкость 12% раствора сополимера, содержащего 6 мол. % ИЗП, зная значение удельной вязкости.

**ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱԿ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐԻ ՌԵՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԿՈՒԼԻՉԻԿԻ և Հ. Ա. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

Ակրիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների կոնցենտրիկ լուծույթների ռեոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությամբ ցույց է տրված, որ վերջիններս համեմատաբար ավելի քիչ են տարբերվում նյութային հեղուկներից, քան պոլիակրիլոնիտրիլի համապատասխան լուծույթները: Այս սոպոլիմերներից բավարար ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով թելեր կարելի է ձգել սկսած 8%-անոց կոնցենտրացիայի լուծույթներից:

Ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա դուրս է բերված էֆեկտիվ և տեսակարար մածուցիկությունների կապը՝  $\eta_{sp} = 66,07 \cdot (\eta_{sp})^{2,38}$ :

## STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF FIBRE-FORMING COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND ISOPRENE

V. A. PETROSSIAN, V. G. CULICHIKHIN and H. A. GABRIELIAN

Rheological characteristics of concentrated solutions of fibre-forming copolymers of acrylonitrile containing up to 15 mol. % isoprene are given.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Роговин, Авт. свид. СССР № 351860. 29.
2. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Роговин, Арм. хим. ж., 29, 516 (1976).
3. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Роговин, Хим. волокна, № 1, 68 (172).
4. F. Hoppler, Rheoviskometer, Pat. DDR 210/1956.